

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146170

(P2002-146170A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
B 2 9 C 55/28	Z B P	B 2 9 C 55/28	Z B P 4 F 2 1 0
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-351238 (P2000-351238)

(22) 出願日 平成12年11月17日 (2000.11.17)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 三宅 宗博

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

Fターム (参考) 4F071 AA43 AA86 AA87 AA89 AB30

AH04 BB09 BC01

4F210 AA24 AB07 AB08 AB16 AC01

QA01 QK01

4J002 CF191 CH052 DE137 DE237

DG047 DH047 DJ007 DJ037

DJ057 EH046 EH096 FD022

FD026 FD170 GG02

(54) 【発明の名称】 結晶性ポリ乳酸樹脂組成物、これを用いたフィルムおよびシート

(57) 【要約】

【課題】 フィルム製造時および製品使用時のいずれにおいても良好な耐ブロッキング性、開口性、耐ブリードアウト性を示す可塑化ポリ乳酸樹脂組成物およびこれよりなるフィルム、シートを提供する。

【解決手段】 (A) 結晶性ポリ乳酸系樹脂、(B) 可塑剤、(C) 結晶核剤を必須成分とし、ガラス転移温度 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ 、降温結晶化発熱量 $\geq 10$  (J/g)、降温結晶化ピーク温度 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ である高結晶性ポリ乳酸樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 結晶性ポリ乳酸系樹脂、(B) 可塑剤、(C) 結晶核剤を必須成分とし、以下の条件を満たすことを特徴とする高結晶性ポリ乳酸樹脂組成物。

(1) ガラス転移温度 $\leq 30^{\circ}\text{C}$

(2) 融解状態から $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度において冷却した際の示差走査型熱量計によるポリ乳酸樹脂成分1g当たりの結晶化発熱量を $\Delta H_c$ としたとき、 $\Delta H_c \geq 10 \text{ (J/g)}$

(3) 融解状態から $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度において冷却した際の示差走査型熱量計による結晶化ピーク温度を $T_{cc}$ としたとき、 $T_{cc} \geq 80^{\circ}\text{C}$

【請求項2】 結晶性ポリ乳酸系樹脂が、光学純度90%以上のポリ乳酸樹脂(P1)と光学純度90%未満のポリ乳酸樹脂(P2)の混合物であり、かつP1とP2の合計質量に対するP1の質量分率が30~100質量%であることを特徴とする請求項1に記載の高結晶性ポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項3】 結晶核剤がタルクであることを特徴とする請求項1または2に記載の高結晶性ポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載したポリ乳酸樹脂組成物を主成分とするフィルムあるいはシート。

【請求項5】 (A) 結晶性ポリ乳酸系樹脂、(B) 可塑剤、(C) 結晶核剤を必須成分とし、以下の条件を満たすことを特徴とするフィルムあるいはシート。

(1) ガラス転移温度 $\leq 30^{\circ}\text{C}$

(2) 融解状態から $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度において冷却した際の示差走査型熱量計によるポリ乳酸樹脂成分1g当たりの結晶化発熱量を $\Delta H_c$ としたとき、 $\Delta H_c \geq 10 \text{ (J/g)}$

(3) 融解状態から $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度において冷却した際の示差走査型熱量計による結晶化ピーク温度を $T_{cc}$ としたとき、 $T_{cc} \geq 80^{\circ}\text{C}$

【請求項6】 インフレーション法により製造されることを特徴とする請求項4または5に記載のフィルムあるいはシート。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物に関する。詳しくは自然環境下において分解性を有し、かつ改良された柔軟性、伸度、耐衝撃性とアンチブロッキング性を併せ持つポリ乳酸樹脂組成物およびそれからなるフィルム、シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年プラスチック使用量の増大に伴い、その廃棄物処理が問題視されている。プラスチック廃棄

物の処理方法としては従来埋め立てや焼却などの方法が採られてきた。埋め立てによる処分の場合はプラスチック廃棄物が原型のまま半永久的に土壌に残留し、埋め立て地の不足や自然破壊などの問題を引き起こしている。一方プラスチックを焼却処分した場合、燃焼熱が高く焼却炉が傷みやすい他、有害物質の発生といった公害問題を引き起こしている。

【0003】 このような状況下において、自然環境下で微生物分解などによって分解消費され、炭酸ガスや水となって自然環境に還元されるいわゆる生分解性プラスチックが注目されている。このような生分解性プラスチックとして、既にポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシバリレート、ポリ乳酸などの各種プラスチックが実用的段階に達している。中でもポリ乳酸は、トウモロコシなどの植物が光合成を経て精製するデンプン源を生物発酵させることにより得られる乳酸を原料とするところから、植物由来のプラスチックすなわち省石油プラスチックとして近年注目されている。ポリ乳酸は従来の生分解性プラスチックに比べて優れた透明性、耐熱性、剛性、カビ抵抗性を有するのに加えて、実用的な耐久性をも兼ね備えた素材として各種用途への展開が盛んにはかられている。しかしながらポリ乳酸は分子構造に由来して剛性が高い、耐屈曲性が低い、耐衝撃性が低いなどいわゆる固くて脆いという欠点があり、柔軟性や伸度を要求される分野、例えば各種軟質フィルムやシートの分野においては改善が望まれていた。ポリ乳酸の柔軟性を改良する方法としては、従来、共重合、柔軟性ポリマーのブレンド、および可塑剤による可塑化技術が試みられてきた。共重合による柔軟化の例として特開平7-173266号公報には乳酸成分と他のヒドロキシカルボン酸成分、多価アルコール成分を共重合する技術が開示されている。しかしながら共重合による改良ではポリ乳酸の有する結晶性が損なわれるため、フィルムのブロッキングが生じたり、耐熱性が損なわれるという問題があった。

【0004】 一方、柔軟性ポリマーブレンドについては特開平8-245866号公報に記載されているように、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクトンなど、生分解性を有しかつ柔軟性の高いポリマーを混合する方法が挙げられる。しかしながらこれらの柔軟性ポリマーのほとんどはポリ乳酸との相溶性に乏しく、十分な柔軟性を付与するためには多量の添加を必要とした。この結果ポリ乳酸の長所である特徴、例えば耐久性やカビ抵抗性などが損なわれてしまうという問題点があった。

【0005】 可塑剤による可塑化については過去種々の検討が加えられている。USP5076983号には可塑剤として乳酸の環状2量体であるラクチドを可塑剤として用いる方法が開示されている。この方法によると可塑化効果は得られるものの、混合したラクチドの昇華に

より溶融成形時に発煙や成形機の汚染が発生するという問題があった。またラクチドを多量に含んだポリ乳酸は耐加水分解性が低いため容易に分解され、常用においても耐久性の低い成形体しか得られないという問題があった。

【0006】特開平4-335060号公報にはフタル酸エステル、脂肪酸2塩基酸エステル、リン酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、脂肪酸エステル、多価アルコールエステル、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤またはそれらの混合物からなる可塑剤をポリ乳酸系樹脂と混合して得られる組成物が示されている。特開平11-181262号公報にはエーテルエステル系可塑剤を含む乳酸系ポリマー組成物が開示されている。また特開平7-118513号公報や特開平8-283557号公報にはポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーとポリエステル系可塑剤からなる乳酸系ポリマー組成物が開示されている。これらの公報によると、ポリ乳酸に対して相溶性の高い可塑剤を高濃度で混合することにより、ポリ乳酸に十分な柔軟性を付与することができるとされている。しかしながら、これらに記載された方法は、いずれもポリ乳酸のガラス転移温度を可塑化により低下させることを目的としているため、実用的に十分な柔軟性を付与するためにはガラス転移温度を実際の使用温度近辺または使用温度より低くする必要があった。このようにガラス転移温度が低い組成物をフィルムやシートとして実用に供した場合には、組成物やフィルムの生産工程や使用の際にブロッキングが生じやすいという問題点があった。このため上記公報に記載された方法により得られた組成物に関しては、いずれも商品価値のあるフィルムやシートを工業的に生産することは困難な状況にあった。

【0007】上記問題点に対する一般的な改善策として、フィルムやシートに耐ブロッキング性を付与するために無機粒子を添加する方法が知られている。生分解性プラスチックに無機粒子を充填する例としては特開平5-70696号公報にポリ乳酸、ポリカプロラクトンなどの生分解性プラスチックに平均粒子径20 $\mu$ m以下の炭酸カルシウムや、含水珪酸マグネシウム（タルク）を質量比で10～40%混合する方法が記載されている。しかしながらこの公報では可塑化による柔軟性の付与については触れられておらず、またその目的もブロッキング対策としてではなく多量の無機粒子を添加することにより、廃棄後の分解を促進するというものであった。

【0008】一方、可塑化されたポリ乳酸樹脂組成物のブロッキング性を改良する試みとして、特開平8-34913号公報にはポリ乳酸樹脂と、多価アルコールエステルおよびヒドロキシ多価カルボン酸からなる群より選ばれた可塑剤の混合物100質量部に対し、SiO<sub>2</sub>を90質量%以上含有し平均粒径が7～50nmである耐ブロッキング剤0.1～5質量部と滑剤0.1～2質量

部を混合した組成物が開示されている。この公報では可塑化されたポリ乳酸樹脂組成物からなるフィルムの耐ブロッキング性が改善されるとされている。しかしながら実施例においては延伸フィルムについてこのような効果があることが示されているのみであり、例えばインフレーションフィルムのように実質的に延伸されていないフィルムやシートの場合は、この公報に記載されている方法では耐ブロッキング性を改良するには十分ではなかった。

【0009】さらに特開平11-116788号公報にはポリ乳酸と融点が80℃～250℃の脂肪酸ポリエステルの混合物からなる高分子成分に可塑剤を混合した組成物が開示されている。この公報によるとポリ乳酸の可塑化組成物に対し、特定の脂肪酸ポリエステル樹脂および無機粒子としてSiO<sub>2</sub>を併用した場合にのみ耐ブリード性と耐ブロッキング性に優れるフィルムが得られるとされている。本発明者らはこの公報の実施例について詳細な検証を行った結果、特開平11-116788号公報に記載された耐ブロッキング性試験においては確かに耐ブロッキング性の改良が認められたが、その効果は十分ではなく、かつ実施例に記載された方法では、フィルムを成形する際にチューブ状に成形されたフィルムをピンチロールによって折り畳むと、折り畳まれたチューブ状の2層フィルム間にブロッキングが発生し、チューブの開口および2層のフィルム剥離が困難な状況となることが判明した。特に可塑化の程度が大きく、組成物のガラス転移温度が室温以下の場合にはこの現象がより顕著となり、この公報に記載された方法では成形の際に発生するフィルムのブロッキングを防ぐことはできなかった。さらに特開平11-116788号公報実施例1により得られたフィルムは成形直後にはほとんど結晶化が起こっておらず、長期間放置した際に後結晶化による物性の変化や後結晶化による可塑剤のブリードアウトが見られ、実用的には問題があった。上記のように、従来技術においては、可塑化されたポリ乳酸樹脂組成物を実用的なフィルムやシートとして工業的に生産するためには種々の課題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、固くて脆いというポリ乳酸の欠点を改良し、かつ製造時および使用時のいずれにおいてもブリードアウトやブロッキングといった問題が見られない可塑化ポリ乳酸樹脂組成物およびこれよりなるフィルム、シートを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために種々検討を加えた結果、下記の知見を得るに至った。ポリ乳酸のモノマーには2種の光学活性体、すなわちD-乳酸、およびL-乳酸が存在する。現在工業的に大量かつ安価に生産されているのはL-乳酸

であり、ポリ乳酸においてもL-乳酸に由来するL-ポリ乳酸(PLLA)が一般的に用いられている。ポリ乳酸の結晶性はL-乳酸またはD-乳酸の含有率により変化し、例えば、乳酸モノマーの光学純度を式1として規定したときに、Lが大きいほどすなわち光学純度が高くなるほど結晶性が増加する。

光学純度 =  $|M(L) - M(D)| \cdots$  式1

M(L) : ポリ乳酸樹脂を構成する全乳酸単位に対するL-乳酸単位のモル%

M(D) : ポリ乳酸樹脂を構成する全乳酸単位に対するD-乳酸単位のモル%

$M(L) + M(D) = 100$

【0012】一般に、光学純度100%、例えば100% L-乳酸成分からなるモノマーよりPLLAを重合した場合でも、重合やその後の熔融成形における熱履歴により部分的にモノマーのラセミ化が起こるため、工業的に利用されるPLLAの光学純度は98%近辺が上限であるといわれている。従ってこれがポリ乳酸のなかで実用的には最も高結晶性の組成である。しかしながらこのような高純度のL-乳酸成分からなるPLLAにおいてもその結晶化速度は比較的遅く、冷却結晶化過程における過冷却性が非常に高い。特にポリ乳酸は実用的な強度や耐久性を得るためには比較的高分子量の重合体、目安としては重量平均分子量10万以上の重合体を用いる必要があるため、冷却結晶化における過冷却性はさらに顕著となる。このためフィルムやシートの熔融成形においてポリ乳酸をキャストロールへの接触や冷風により急速に冷却固化させた場合には結晶化がほとんど起こらず、実質的に非晶質の構造を有する成形体しか得られないのが一般的である。

【0013】可塑化された結晶性ポリ乳酸の場合、可塑化により分子鎖の易動性が増すために結晶化速度はやや改善される傾向にあるが、それでも上記フィルムやシートの成形における急速な冷却固化過程においてはほとんど結晶化が起こらず、成形直後には実質的に非晶性の構造しか得られない。従来技術において、可塑化されることによりガラス転移温度が室温近辺にまで低下した組成物からなるフィルムやシートにブロッキングの問題が見られるのはこのためである。また特開平11-116788号公報にあるように、柔軟なポリエステル樹脂とSiO<sub>2</sub>を併用した場合には、実質的に非晶構造のポリ乳酸マトリックス中に分散する結晶性柔軟ポリエステル粒子やSiO<sub>2</sub>粒子の表面効果により耐ブロッキング性はやや改善されるものの、フィルムやシートの冷却固化過程における結晶化にはほとんど寄与せず、成形直後のフィルム、シートにおいてはやはりブロッキングの問題が生じる。さらにこのようにして成形された組成物はT<sub>g</sub>が室温近辺または室温以下であるために、長期間放置すると後結晶化が発生し、物性の変化やブリードアウトが発生しやすい。

【0014】これらのことから本発明者らは、可塑化されたポリ乳酸樹脂組成物を用いて、製造時および使用時のいずれにおいても耐ブロッキング性を有し、かつ後結晶化による物性の変化やブリードアウトが見られないフィルムやシートを工業的に提供するためには、以下の要件が必要であることを見いだした。

(1) 改良された耐ブロッキング性を有するためには、可塑化されたポリ乳酸組成物が適度な結晶性を有していなければならない。

(2) 熔融成形によりフィルム、シートに加工する際、可塑化されたポリ乳酸組成物が熔融状態から冷却固化される過程において適度な結晶化を生じさせる必要がある。

【0015】本発明者らは上記要件を満たすべく鋭意検討を行った結果、可塑化されたポリ乳酸組成物に特定の結晶化特性を付与することにより、製造時および使用時のいずれにおいても耐ブロッキング性を有し、かつ後結晶化による物性の変化やブリードアウトが見られないフィルム、シートを工業的に提供する方法を見いだした。すなわち、本発明は以下[1]～[6]に記載した事項により特定される。

[1] (A) 結晶性ポリ乳酸系樹脂、(B) 可塑剤、(C) 結晶核剤を必須成分とし、以下の条件を満たすことを特徴とする高結晶性ポリ乳酸樹脂組成物。

(1) ガラス転移温度 $\leq 30^{\circ}\text{C}$

(2) 融解状態から $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度において冷却した際の示差走査型熱量計によるポリ乳酸樹脂成分1g当たりの結晶化発熱量を $\Delta H_c$ としたとき、 $\Delta H_c \geq 10 \text{ (J/g)}$

(3) 融解状態から $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度において冷却した際の示差走査型熱量計による結晶化ピーク温度を $T_{cc}$ としたとき、 $T_{cc} \geq 80^{\circ}\text{C}$

[2] 結晶性ポリ乳酸系樹脂が、光学純度90%以上のポリ乳酸樹脂(P1)と光学純度90%未満のポリ乳酸樹脂(P2)の混合物であり、かつP1とP2の合計質量に対するP1の質量分率が30～100質量%であることを特徴とする[1]に記載の高結晶性ポリ乳酸樹脂組成物。

[3] 結晶核剤がタルクであることを特徴とする[1]または[2]に記載の高結晶性ポリ乳酸樹脂組成物。

[4] [1]～[3]に記載したポリ乳酸樹脂組成物を主成分とするフィルムあるいはシート。

[5] (A) 結晶性ポリ乳酸系樹脂、(B) 可塑剤、(C) 結晶核剤を必須成分とし、以下の条件を満たすことを特徴とするフィルムあるいはシート。

(1) ガラス転移温度 $\leq 30^{\circ}\text{C}$

(2) 融解状態から $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度において冷却した際の示差走査型熱量計によるポリ乳酸樹脂成分1g当たりの結晶化発熱量を $\Delta H_c$ としたとき、

$$\Delta H_c \geq 10 \text{ (J/g)}$$

(3) 融解状態から  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度において冷却した際の示差走査型熱量計による結晶化ピーク温度を  $T_{cc}$  としたとき、

$$T_{cc} \geq 80^\circ\text{C}$$

[6] インフレーション法により製造されることを特徴とする[4]または[5]に記載のフィルムあるいはシート。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、ポリ乳酸の原料である乳酸としてはL-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物が挙げられ、また乳酸の環状2量体を原料として用いる場合には、L-ラクチド、D-ラクチド、メソラクチドまたはこれらの混合物が挙げられる。本発明において使用されるポリ乳酸の製造方法として以下の方法が挙げられる。例えば乳酸を原料として直接脱水重縮合する方法としてはUSP5310865号に開示されている方法などが挙げられる。また乳酸の環状2量体（ラクタイド）を開環重合する方法としてはUSP2758987号に開示されている方法などが挙げられる。

【0017】本発明において用いられるポリ乳酸としては、重量平均分子量8万から100万、好ましくは10万から50万、さらに好ましくは12万から30万のものが用いられる。分子量がこの範囲より小さいと力学的特性や溶融加工性、耐久性が損なわれる。また、この範囲より大きいと溶融時の粘度が大きくなりすぎ溶融加工が困難になるため好ましくない。

【0018】本発明に用いられるポリ乳酸は結晶性を有することを必要としていることから、L-乳酸成分またはD-乳酸成分を主たる成分とするポリ乳酸を含んでいことが望ましい。具体的には光学純度  $L \geq 90\%$  であるポリ乳酸を含んでいことが望ましい。光学純度が  $90\%$  以上のポリ乳酸を含まないと、ブロッキングを抑制するのに十分な結晶性が得られないため好ましくない。さらに本発明で用いられるポリ乳酸は、高濃度で可塑剤を添加する場合に発生しやすいブリードアウトを抑制するために、低結晶性または非晶性のポリ乳酸成分を含んでいてもよい。すなわち本発明で用いられるポリ乳酸は光学純度が  $90\%$  以上の高結晶性ポリマー（P1）と光学純度が  $90\%$  未満の低結晶性または非晶性ポリ乳酸（P2）の混合物が好ましい。さらに、低結晶性または非晶性ポリ乳酸P2は光学純度の低いモノマーを用いるほど溶融加工後の色調が悪化する傾向にあるため、光学純度  $L$  が  $50\% \leq L \leq 90\%$  の範囲のものをを用いるのが好ましい。高結晶性ポリ乳酸P1と低結晶性または非晶性ポリ乳酸P2の混合比率はP1:P2が100:0~30:70の範囲が好ましい。P1の混合比がこれより小さいと十分な結晶性が得られずブロッキングなどの問題が発生する。

【0019】本発明に用いられるポリ乳酸は組成物が本発明に規定する特性を示す範囲内において、他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸が共重合されていてもよい。

【0020】脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としてはグリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロシカプロン酸などが挙げられる。さらに脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状エステル、例えば乳酸の二量体であるラクタイド、グリコール酸の二量体であるグリコライド、6-ヒドロシカプロン酸の環状エステルであるε-カプロラクトンなどが挙げられる。これらは単独でまたは二種以上併わせて用いることができる。

【0021】脂肪族二価アルコールの具体例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジオールなどが挙げられる。これらは単独でまたは二種以上併せて用いることができる。

【0022】脂肪族二塩基酸の具体例としてはコハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸などが挙げられる。これらの脂肪族二塩基酸は単独でまたは二種以上併せて用いることができる。

【0023】本発明に用いられるポリ乳酸は組成物が本発明に規定する特性を示す範囲内において、多官能の反応性モノマーを共重合することにより、分岐または架橋構造が導入されていてもよい。分岐または架橋構造が導入されることにより、可塑剤が混合された組成物をフィルムやシートに成形する際の溶融特性を改善することができる。

【0024】本発明に用いられるポリ乳酸は組成物が所定の結晶化特性を示す範囲内において、他の生分解性プラスチックをブレンドしてもよい。このような生分解性プラスチックの具体例としては、例えば、上記のような脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族二価アルコールおよび脂肪族二塩基酸を組み合わせることで製造できる生分解性を有する脂肪族ポリエステル系重合体が挙げられる。好ましい脂肪族ポリエステル系重合体としては、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリネオペンチルグリコールオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシ酪酸およびβ-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸

の共重合体などが挙げられる。その他の生分解性プラスチックの例として、上記脂肪族ポリエステル系重合体の一部テレフタル酸および／またはイソフタル酸が共重合された半脂肪族ポリエステル系重合体、上記脂肪族ポリエステルに脂肪族ジアミンや脂肪族アミノカルボン酸、ラクタム類が共重合されたポリエステルアミド系重合体、デンプン系重合体、ポリビニルアルコール系重合体、セルロースアセテート系重合体などが挙げられる。

【0025】本発明に用いられる可塑剤としては、ポリ乳酸との相溶性および可塑化能に優れた可塑剤を用いることができる。可塑剤には特に制限はないが、脂肪族多価カルボン酸エステル誘導体、脂肪族多価アルコールエステル誘導体、脂肪族オキシ酸エステル誘導体、脂肪族ポリエーテル誘導体、脂肪族ポリエーテル多価カルボン酸エステル誘導体などが挙げられる。これらの可塑剤は単独で用いてもよいし、少なくとも2種以上の可塑剤を混合して用いてもよい。

【0026】脂肪族多価カルボン酸エステルとは、飽和または不飽和脂肪族多価カルボン酸と飽和または不飽和脂肪族アルコールからなるエステル化合物のことを指す。例えば、ジメチルアジペート、ジエチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケートなどが挙げられる。

【0027】脂肪族多価アルコールエステルとは、飽和または不飽和脂肪族多価アルコールと飽和または不飽和脂肪族カルボン酸からなる化合物のことを指す。例えばエチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジブチレート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、ポリエチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジプロピオネート、ジエチレングリコールジプロピオネート、トリエチレングリコールジプロピオネート、ポリエチレングリコールジプロピオネート、エチレングリコールジブチレート、ジエチレングリコールジブチレート、トリエチレングリコールジブチレート、ポリエチレングリコールジブチレート、エチレングリコールジセバケート、ジエチレングリコールジセバケート、トリエチレングリコールジセバケート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジブチレート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、ポリプロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジプロピオネート、ジプロピレングリコールジプロピオネート、トリプロピレングリコールジプロピオネート、ポリプロピレングリコールジプロピオネート、プロピレングリコールジブチレート、ジプロピレングリコールジブチレート、トリプロピレングリコールジブチレート、ポリプロピレングリコールジブチレート、プロピレング

リコールジセバケート、ジプロピレングリコールジセバケート、トリプロピレングリコールジセバケート、ポリプロピレングリコールジセバケート、グリセリントリアセテート、グリセリントリプロピオネート、グリセリントリブチレート、グリセリントリセバケートなどが挙げられる。

【0028】脂肪族オキシ酸エステルとしては、例えば、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸プロピル、アセチルリシノール酸ブチル、アセチルトリブチルクエン酸などが挙げられる。

【0029】脂肪族ポリエーテル誘導体としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの他、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、テトラメチレングリコールから選ばれた2種以上のモノマーからなる共重合ポリアルキレングリコールが挙げられる。これらの脂肪族ポリエーテルの重合度には特に制限はないが、通常2～50のものが好適に用いられる。これらの脂肪族ポリエーテルの片末端水酸基または両末端水酸基は任意の置換基により封鎖されていてもよい。例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどのアルコキシ基によって末端封鎖されていてもよいし、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどのエステル基によって封鎖されていてもよい。

【0030】脂肪族ポリエーテル多価カルボン酸エステル誘導体とは、上記脂肪族ポリエーテル誘導体と脂肪族多価カルボン酸からなる多価エステル化合物のことを指し、化学式(I)などで表される。

$(X-O-CO)-R-(CO-O-Y) \cdots (I)$   
式(I)中、R、は炭素数1～12の炭化水素基を示し、X、Yは前述の脂肪族ポリエーテル誘導体を示す。X、Yはそれぞれ異なってもよいしまた同じでもよい。脂肪族ポリエーテル多価カルボン酸エステルとしては例えば、ジメチルジグリコールサクシネート、ジエチルジグリコールサクシネート、ジブチルジグリコールサクシネート、ジメチルジグリコールアジペート、ジエチルジグリコールアジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジプロピルジグリコールアジペートなどが挙げられる。

【0031】可塑剤の可塑化効果はその種類によって異なるため、その添加量には特に制限がない。可塑剤の種類によって適度な量を添加し、結果的に組成物の示すガラス転移温度が本発明に規定する範囲であればよい。通常ポリ乳酸樹脂組成物中の樹脂成分に対して5～40質量%、好ましくは10～30質量%、さらに好ましくは15～25質量%が添加される。添加量が少なすぎると十分な柔軟性が得られず、また添加量が多すぎると、溶



融加工が困難になったり、ブリードアウトが起りやすいため好ましくない。本発明で用いられる可塑剤は、土壌や水中などの環境下において生分解性を有する必要があることは言うまでもないが、環境や生物に対する安全性の高いものを用いることが望ましい。

【0032】本発明ではポリ乳酸の冷却過程における結晶化を促進するために結晶核剤が用いられる。このような結晶核剤としては、天然または合成珪酸塩化合物、酸化チタン、硫酸バリウム、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸ソーダなどが好ましく用いられる。珪酸塩化合物としては、例えば、カオリナイト、ハロイサイト、タルク、スメクタイト、パーミキュライト、マイカなどの層状珪酸塩が挙げられる。これらの層状珪酸塩は膨潤性であっても非膨潤性であってもよい。また膨潤性珪酸塩の場合はそれらをオニウム塩などの有機化合物によって処理したものであってもよい。SiO<sub>2</sub>を主成分とするシリカは、本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物に対して結晶核剤としての効果が見られないため好ましくない。一般的にこれらの結晶核剤は、樹脂組成物中の分散が均一でかつ凝集が少ないほど効果が優れている。従ってこれらの結晶核剤は分散性向上を目的として表面処理が施されていてもよい。

【0033】これらの結晶核剤の粒子径に特に制限はないが、0.05～50μm、好ましくは0.1～20μm、さらに好ましくは1～10μmのものが用いられる。粒子径があまりに大きすぎると破断伸度、衝撃強度といった力学的特性が低下するため好ましくない。また、粒子径が小さすぎると核剤粒子の凝集性が強くなり、ポリ乳酸樹脂組成物に混練する際に分散不良となるため好ましくない。

【0034】本発明に用いられる結晶核剤の添加量について特に制限はないが、通常全組成物中、3～50質量%の濃度で添加することが好ましい。特に結晶核剤を5質量%以上添加した場合には、本発明によるポリ乳酸樹脂組成物のフィルムやシートを製膜する際に、結晶化促進効果と無機粒子による表面効果が相乗的に発現するためなお好ましい。さらに13質量%以上添加すると、組成物のガラス転移温度がフィルムやシートの生産時の環境温度より低い場合でもブロッキングが生じにくくより好ましい。添加量がこれより少ないと十分な効果が得られず、フィルムのブロッキングが発生しやすい。また添加量が多すぎるとフィルムやシートの伸度、耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0035】本発明により得られるポリ乳酸樹脂組成物には、目的に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、難燃剤、内部離型剤、無機添加剤、耐電防止剤、顔料などの各種添加剤を添加することができる。例えばフィルムやシートの成形においてブロッキング抑制や滑り性改善のために脂肪酸カルボン酸アミドなどが添加される。このような脂肪酸カルボン酸アミドとしては、例え

ば、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、N-オレイルパルミトアミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N, N'-エチレンビスステアリルアミド、N, N'-メチレンビスステアリルアミド、メチロール・ステアリルアミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ブチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルセバシン酸アミド、などが挙げられる。これらは一種または二種以上混合して用いてもよい。特にエルカ酸アミドはポリ乳酸樹脂に対する相溶性が高く、かつブロッキング抑制効果および滑り性改良効果に優れるため好ましい。上記脂肪族カルボン酸アミドの添加量に特に制限はないが、通常ポリ乳酸樹脂組成物に対して、0.05～10質量%、好ましくは0.1～5質量%、好ましくは0.5～3質量%が添加される。

【0036】本発明においては、ポリ乳酸樹脂組成物のガラス転移温度および結晶化特性を規定したことを重要な要件としている。本発明において規定されるガラス転移温度(T<sub>g</sub>)とは、示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料7mg±0.05mg、窒素流通下、200℃で3分間溶融させた後、300℃/分の冷却速度で-40℃まで急冷した後20℃/分の昇温速度で試料を加熱し測定されたものをいう。ポリ乳酸樹脂組成物のT<sub>g</sub>が高すぎると常温での使用において十分な柔軟性が得られないため好ましくない。T<sub>g</sub>が低いほど低温環境での使用時においても十分な柔軟性を発揮するため、30℃以下であることが必要であり、より好ましくは20℃以下、さらに好ましくは10℃以下がよい。

【0037】本発明において規定される降温結晶化熱量ΔH<sub>c</sub>、降温結晶化ピーク温度T<sub>cc</sub>とは、示差走査型熱量計を用い試料7mg±0.05mg、窒素流通下、200℃で3分間溶融させた後、20℃/分の冷却速度で-40℃まで冷却した過程において現れるポリ乳酸樹脂成分1g当たりの発熱量(J/g)、結晶化ピーク温度(℃)として計測されたものをいう。ポリ乳酸樹脂組成物の降温結晶化熱量ΔH<sub>c</sub>が10J/g未満、降温結晶化ピーク温度T<sub>cc</sub>が80℃未満である場合には、フィルムやシートの冷却固化過程において十分な結晶化が起こらず、製造時、使用時ともにブロッキングの発生しないフィルムやシートを得ることが困難となるため好ましくない。

【0038】本発明によるポリ乳酸樹脂組成物の製造法に特に制限はなく、1軸または2軸押出機による熔融混練法、ロールによる熔融混練法等、従来の熔融混練法を

任意に適用することができる。押出機による熔融混練法としては、例えば本発明に使用されるポリ乳酸樹脂、可塑剤、結晶核剤をすべて混合したものを同時に供給することにより1軸または2軸押出機により熔融混練を行ってもよいし、また押出機の第1ホッパー口より樹脂および結晶核剤を定量的に供給し、可塑剤を押出機のシリンダー途中から定量ポンプによって定量的に注入してもよい。このようにして混練された樹脂組成物はストランド状に押し出され、水浴などの方法により冷却された後、ペレット状にカッティングすることができる。

【0039】本発明による樹脂組成物はフィルムやシートとして好適に用いられる。フィルムやシートは、樹脂組成物の場合と同様に、ガラス転移温度 $T_g \leq 30^\circ\text{C}$ 、降温結晶化熱量 $\Delta H_c \geq 10 \text{ (J/g)}$ 、降温結晶化ピーク温度 $T_{cc} \geq 80^\circ\text{C}$ であることが好ましい。フィルムやシートの製造法に特に制限はないが、Tダイキャスト法、空冷または水冷インフレーション法、カレンダー法、熱プレス法など、従来の任意の成形法を適用することができる。これらの中でも空冷インフレーション法は、Tダイキャスト法や水冷インフレーション法に比べて熔融押出後の冷却固化工程において熔融樹脂の冷却速度が比較的緩やかであるため、この工程での組成物の結晶化が比較的進行しやすく、フィルムの生産工程におけるブロッキングや製品採取後の後結晶化による物性の経時的な変化やブリードアウトが発生しにくいという利点があるため好ましい。さらに装置が安価で生産性も高く、また製品の形状が袋状であるために、用途として好適な包装袋やゴミ袋、コンポストバッグなどの袋物の生産に適している。またインフレーション法による製膜の際にチューブ状のフィルムを折り畳むピンチロールを冷水などにより冷却することもできる。冷却されたロールを用いた場合、チューブが折り畳まれた際に発生しやすいブロッキングが抑制され、フィルムの開口性が改善されることがある。

【0040】本発明による樹脂組成物からなるフィルムやシートは実質的に無延伸のものであってもよいし、一軸または二軸方向に延伸されたものであってもよい。また本発明による樹脂組成物からなるフィルムやシートは非多孔性であっても多孔性であってもよい。

【0041】本発明による樹脂組成物からなるフィルムやシートは、他の生分解性プラスチックからなるフィルム、繊維、不織布や、紙などの生分解性素材と複合された複合フィルムやシートとしても用いることができる。

【0042】本発明による樹脂組成物からなるフィルムやシートは必要に応じて、コロナ処理、コーティング、エンボス、印刷、製袋などの2次加工を施してもよい。上記方法により得られたフィルムやシートは必要に応じて熱処理を施してもよい。熱処理の方法として特に制限はないが、熱風法、熱ロール法など従来の任意の技術を適用することができる。本発明により得られたフィルム

やシートに熱処理を施すことにより結晶化がより進行し、可塑化された樹脂組成物によく見られる張力によるフィルム伸びや弛みといった問題を改善することができる。

【0043】本発明により得られたフィルムやシートの用途に特に制限はないが、例えば、ショッピングバッグ、レジ袋、ゴミ袋、コンポストバッグ、ラップフィルム、食品、化粧品、医薬品、衣服、肥料、飼料等の製品包装袋、鮮度保持袋、防臭袋、クリーニング用包装袋、農業用マルチフィルム、農業用散水、送水チューブ、養生シート、遮水シート、土嚢、クリアファイルなどの文具用フィルムやシート、通帳などの書類ケース用シート、使い捨て衛生用品（おむつや生理用品）用のバックシートなどが挙げられる。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお本実施例に記載された試験の具体的方法は以下の通りである。

【0045】（1）重量平均分子量

製造例1に記載した方法で調製されたポリ乳酸樹脂組成物について、島津製作所社製LC10ADを用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により重量平均分子量を求めた。カラム温度 $40^\circ\text{C}$ 、クロロフォルム溶媒により測定を行い、ポリスチレン換算法により重量平均分子量を計算した。

【0046】（2）ガラス転移温度（ $T_g$ ）

製造例1に記載した方法で調製されたポリ乳酸樹脂組成物について、パーキンエルマー社製DSC7示差走査型熱量計を用いガラス転移温度（ $T_g$ ）を求めた。 $30^\circ\text{C}$ 、12時間減圧乾燥を施した後、 $7\text{mg} \pm 0.05\text{mg}$ の試料を正確に秤量し、サンプルホルダーに封入した。窒素流通下、試料を $200^\circ\text{C}$ で3分間熔融させた後、 $300^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で $-40^\circ\text{C}$ まで急冷した。ここから $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で試料を加熱し、 $T_g$ を測定した。

【0047】（3） $\Delta H_c$ 、 $T_{cc}$

製造例1に記載した方法で調製されたポリ乳酸樹脂組成物について、パーキンエルマー社製DSC7示差走査型熱量計を用い $\Delta H_c$ 、 $T_{cc}$ を求めた。 $30^\circ\text{C}$ 、12時間減圧乾燥を施した後、 $7\text{mg} \pm 0.05\text{mg}$ の試料を正確に秤量し、サンプルホルダーに封入した。窒素流通下、試料を $200^\circ\text{C}$ で3分間熔融させた後、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で $-40^\circ\text{C}$ まで冷却した。この冷却過程において現れるポリ乳酸樹脂成分1g当たりの降温結晶化熱量を $\Delta H \text{ (J/g)}$ 、降温結晶化ピーク温度を $T_{cc} \text{ (}^\circ\text{C)}$ として計測した。

【0048】（4）耐ブロッキング性

（4-a）開口性評価

製造例2に記載したインフレーション法により作製されたフィルムについて、折り畳まれたチューブ状フィルム



の開口性を評価した。チューブの口が簡単に開いたものを○、開く際にやや抵抗があったものを△、全く開かなかったものを×として判定した。

(4-b) 製品状態でブリード性およびブロッキング性

製造例2に記載したインフレーション法により作製されたフィルムについて、JIS Z0219に準じて80℃、荷重500gの条件下に保持したときのフィルムのブリード性、ブロッキング性を評価した。ブリードアウトの見られなかったものを○、ややブリードアウトの見られたものを△、ブリードアウトが顕著に見られたものを×とした。またブロッキングの見られなかったものを○、ややブロッキングの見られたものを△、完全にブロッキングしたものを×とした。

【0049】(使用した原料)

(樹脂) 各実施例および比較例において、ポリ乳酸樹脂として下記のものを使用した。

(1) ポリ乳酸樹脂PLA-1 (カーギルダウポリマーズ社製、商品名EcoPLA/4030D、L乳酸成分光学純度98%、重量平均分子量20万)

(2) ポリ乳酸樹脂PLA-2 (カーギルダウポリマーズ社製、商品名EcoPLA/5039B、L乳酸成分光学純度60%、重量平均分子量20万)

(3) ポリ乳酸樹脂PLA-3 (カーギルダウポリマーズ社製、商品名EcoPLA/4060D、L乳酸成分光学純度80%、重量平均分子量20万)

(4) ポリ乳酸樹脂PLA-4 (カーギルダウポリマーズ社製、商品名EcoPLA/4050D、L乳酸成分光学純度88%、重量平均分子量20万)

(5) ポリブチレンサクシネート樹脂PBS (昭和高分子社製、商品名ビオノーレ#1001)

(可塑剤) 各実施例および比較例において、可塑剤として下記のものを使用した。

アセチルトリブチルクエン酸 (三建化工社製、商品名ATBC)

アセチルポリエチレングリコールモノメチルエーテル (MPEG) (三洋化成株式会社製、商品名無し、ポリエチレングリコール骨格分子量400)

ジブチルジグリコールアジペート (大八化学社製、商品名BXA)

(無機粒子) 各実施例および比較例において、無機粒子として下記のものを用いた。

タルク (林化成社製タルク、商品名MW HS-T0.5、平均粒子径2.75μm)

シリカ (富士シリシア社製シリカ、商品名サイリシアP310、平均粒径1.2μm)

(有機滑剤) 有機核剤としてエルカ酸アミド (日本油脂社製、商品名アルフローP10) を使用した。

【0050】製造例1: 組成物の調製

各実施例および比較例について、上記ポリ乳酸原料、可

塑剤、結晶核剤、および有機滑剤を表1に示す割合で熔融混合した。スクリー径φ44mmの二軸熔融混練機を用い、混練機ホッパー口より樹脂原料、結晶核剤、および有機滑剤を重量管理式定量フィーダーを用いて定量的に供給した。さらにシリンダーの途中より定量注入ポンプを用いて可塑剤を定量的に供給し、設定温度170～190℃、スクリー回転数10.0rpm、総吐出量80kg/hにて熔融混合した。ノズルから吐出されたストランドを冷水バスにて冷却後スタランドカッターによりペレット化した。このようにして得られたペレット状のポリ乳酸樹脂組成物を50℃で8時間減圧乾燥し、後のフィルム化試験に供した。

【0051】製造例2: 組成物のフィルム化

各実施例および比較例について、上記製造例1によって調製されたポリ乳酸樹脂組成物を用い、インフレーションフィルムの製膜を実施した。直径100mmの口径を有するサイキュラーダイを装備したスクリー径45mmの単軸押出機を用い、設定温度180℃にて熔融押出を行った。ダイより吐出された熔融樹脂組成物を空気圧によって膨張させると同時にエアリングにより空冷しながらチューブ状に成形した。フィルム厚み25μm、フィルム折り幅350mmとなるように成形されたフィルムをダイ上部に設置された一組のピンチロールによって20m/minの速度で引き取った。約7秒の冷却時間を経た後チューブ状のフィルムをピンチロールによってニップし、巻取機によって1000m巻き取った。組成物のフィルム化は25～30℃に温調された環境下で実施した。このようにして得られたフィルムを各種測定に供した。

【0052】実施例1～8

光学純度90%以上のポリ乳酸樹脂(P1)としてPLA-1、光学純度90%未満のポリ乳酸樹脂(P2)としてPLA-2、可塑剤としてMPEG、結晶核剤としてタルクを用い、製造例1に従って表1に示す混合比で樹脂組成物を作製した。得られた樹脂組成物に関して

(1) 重量平均分子量、(2) ガラス転移温度、(3) 結晶化発熱量ΔHc、結晶化ピーク温度Tccを測定した。また、得られた樹脂組成物を製造例2に従ってインフレーション法により製膜し、厚み25μmのフィルムを1000m採取した。得られたフィルムに関して、

(4-a) フィルムの開口性、(4-b) フィルムのブリード性およびブロッキング性を評価した。

【0053】実施例9

光学純度90%未満のポリ乳酸樹脂(P2)としてPLA-3を用いた以外は実施例1と同様の原料を使用し、表1に示す混合比で樹脂組成物およびフィルムを作製した。得られた樹脂組成物、フィルムに関して各種評価を実施した。

【0054】実施例10

可塑剤としてATBCを用いた以外は実施例1と同様の

原料を使用し、表1に示す混合比で樹脂組成物およびフィルムを作製した。得られた樹脂組成物、フィルムに関して各種評価を実施した。

#### 【0055】実施例11

可塑剤としてBXAを用いた以外は実施例1と同様の原料を使用し、表1に示す混合比で樹脂組成物およびフィルムを作製した。得られた樹脂組成物、フィルムに関して各種評価を実施した。

#### 【0056】比較例1～3

ポリ乳酸樹脂、可塑剤、タルク添加量を表1に示す混合比に変更した以外は実施例1と同様にしてフィルムを作製し、各種評価を実施した。

#### 【0057】比較例4～5

結晶核剤としてシリカを用いた以外は実施例1と同様の原料を使用し、表1に示す混合比で樹脂組成物およびフィルムを作製した。得られた樹脂組成物、フィルムに関して各種評価を実施した。

#### 【0058】比較例5

ポリ乳酸原料としてPLA-4のみを用いた以外は実施例1と同様の原料を使用し、表1に示す混合比で樹脂組成物およびフィルムを作製した。得られたフィルムに関して各種評価を実施した。

#### 【0059】比較例6

ポリ乳酸樹脂として光学純度88%のPLA-4を使用した以外は実施例4と同様の原料を使用し、表1に示す混合比で樹脂組成物およびフィルムを作製した。得られた樹脂組成物、フィルムに関して各種評価を実施した。

#### 【0060】比較例7

表1に示した各原料を使用し、樹脂組成物およびフィルムを作製した。得られた樹脂組成物、フィルムに関して各種評価を実施した。結果を表1に示す。

#### 【0061】

#### 【表1】

	樹脂成分				可塑剤		無機フィラー		エルカ 酸 アミド 添加量 質量%	Mw	Tg ℃	ΔHc J/g	Tcc ℃	開口性	ブリード性	グロッキング性
	P1種	P2種	P1/P2 質量比	添加量 質量%	種	添加量 質量%	種	添加量 質量%								
実施例	1	PLA-1	PLA-2	70/30	72.2	MPEG	12.8	タルク	14.5	0.5	168000	23	24.1	93	○	○
	2	PLA-1	PLA-2	70/30	68.0	MPEG	17.0	タルク	14.5	0.5	161000	12	23.3	98	○	○
	3	PLA-1	PLA-2	70/30	60.0	MPEG	20.0	タルク	19.5	0.5	158000	2	22.2	100	○	○
	4	PLA-1	—	100/0	68.0	MPEG	17.0	タルク	14.5	0.5	163000	12	33.3	99	○	△
	5	PLA-1	PLA-2	50/50	64.0	MPEG	16.0	タルク	19.5	0.5	160000	12	16.9	88	○	○
	6	PLA-1	PLA-2	30/70	64.0	MPEG	16.0	タルク	19.5	0.5	161000	12	10.5	82	△	○
	7	PLA-1	PLA-2	70/30	68.0	MPEG	12.0	タルク	19.5	0.5	168000	23	25.0	95	○	○
	8	PLA-1	PLA-2	70/30	80.0	MPEG	14.0	タルク	5.5	0.5	174000	23	11.7	88	△	○
	9	PLA-1	PLA-3	70/30	68.0	MPEG	17.0	タルク	14.5	0.5	172000	12	28.3	99	○	○
	10	PLA-1	PLA-2	70/30	68.0	ATBC	17.0	タルク	14.5	0.5	181000	21	13.1	94	○	○
	11	PLA-1	PLA-2	50/50	68.0	BXA	17.0	タルク	14.5	0.5	160000	8	19.7	93	△	○
比較例	1	PLA-1	PLA-2	70/30	79.6	MPEG	19.9	—	0.0	0.5	173000	12	ND	ND	×	×
	2	PLA-1	PLA-2	70/30	78.0	MPEG	19.5	タルク	2.0	0.5	172000	12	6.2	81	×	○
	3	PLA-1	PLA-2	20/80	64.0	MPEG	16.0	タルク	19.5	0.5	170000	12	7.2	79	×	△
	4	PLA-1	PLA-2	70/30	79.9	MPEG	14.1	シリカ	5.5	0.5	169000	23	ND	ND	×	○
	5	PLA-1	PLA-2	20/80	76.1	MPEG	13.4	シリカ	10.0	0.5	175000	23	ND	ND	×	○
	6	PLA-4	—	100/0	68.0	MPEG	17.0	タルク	14.5	0.5	173000	12	ND	ND	×	×
	7	PLA-1	PBS	80/20	76.3	ATBC	19.1	シリカ	4.1	0.5	179000	25	ND	ND	×	△

\*ND：検出限界以下

#### 【0062】

【発明の効果】本発明のように、可塑化されたポリ乳酸に特定の結晶性を付与することにより、常温において固く脆いというポリ乳酸の欠点を克服しつつ、製造時および使用時のいずれにおいても良好な耐ブロッキング性を有し、かつ開口性、耐ブリードアウト性に優れた実用性

の高いフィルムを工業的に提供することが可能となる。またモノマー光学純度すなわち結晶性の異なるポリ乳酸樹脂を特定の範囲で混合して用いることにより、結晶性を耐ブリードアウト性を兼ね備えた樹脂組成物およびそれからなるフィルムを得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

B 2 9 L 7:00

識別記号

F I

B 2 9 L 7:00

テ-マ-ド' (参考)

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2002-146170**(43)Date of publication of application : **22.05.2002**

(51)Int.Cl.

**C08L 67/04  
B29C 55/28  
C08J 5/18  
C08K 3/34  
// B29K 67:00  
B29L 7:00**(21)Application number : **2000-351238**(71)Applicant : **UNITIKA LTD**(22)Date of filing : **17.11.2000**(72)Inventor : **MIYAKE MUNEHIRO****(54) CRYSTALLINE POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION AND FILM AND SHEET USING THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a plasticized poly (lactic acid) resin composition that shows good blocking resistance, opening properties and bleed-out resistance in both of the case where the film is produced from the resin composition and where the molded products are used, and provide the film and sheets produced from the resin composition.

**SOLUTION:** The objective poly (lactic acid) resin composition comprises (A) a crystalline poly (lactic acid) resin, (B) a plasticizer and (C) a crystal- nucleating agent as essential components and has the glass transition temperature of  $\leq 30^{\circ}\text{C}$ , the temperature-falling crystallization heat of  $\geq 10$  J/g and the temperature-falling crystallization peak temperature of  $\geq 80^{\circ}\text{C}$ .

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3410075

[Date of registration] 20.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**Japanese Patent Office (JP)**

**UNEXAMINED PATENT PUBLICATION(A)**

**(11) Unexamined Patent Publication No.: 2002-146170**

**(43) Date of Publication: May 22, 2002**

**(51) Int. Cl.: C08L 67/04**

**B29C 55/28**

**C08J 5/18**

**C08K 3/34**

**//B29K67:00**

**Examination requested**

**Number of Claims: 6 (total 10 pages)**

---

[Partial translation]

(57) [Abstract]

[Object]

To obtain a plasticized polylactic resin composition exhibiting excellent blocking resistance, opening properties and bleed resistance during film formation and use of a resultant product, and a film or sheet using the same.

[Means for achieving the object]

A highly crystalline polylactic resin composition comprising: (A) a crystalline polylactic acid-based resin, (B) a plasticizer, and (C) a crystalline nucleating agent, as essential components, wherein the highly crystalline polylactic resin composition has a glass transition point  $\leq 30^{\circ}\text{C}$ , an enthalpy of crystallization by cooling  $\geq 10$  (J/g), and a peak maximum temperature during crystallization by cooling  $\geq 80^{\circ}\text{C}$ .

[Claim 1] A highly crystalline polylactic resin composition comprising as essential components: (A) a crystalline polylactic acid-based resin, (B) a plasticizer, and (C) a crystalline nucleating agent, wherein the highly

crystalline polylactic resin composition fulfils the following conditions:

- (1) glass transition point  $\leq 30^{\circ}\text{C}$ ,
- (2)  $\Delta H_c \geq 10$  (J/g), provided that  $\Delta H_c$  is defined as the enthalpy of crystallization, measured by a differential scanning calorimeter, per 1 g polylactic resin, when the molten polylactic resin is cooled at a rate of  $20^{\circ}\text{C} / \text{min}$  and,
- (3)  $T_{cc} \geq 80^{\circ}\text{C}$ , provided that  $T_{cc}$  is defined as the peak maximum temperature during crystallization measured by a differential scanning calorimeter, when molten polylactic resin is cooled at a rate of  $20^{\circ}\text{C} / \text{min}$ .

[0025]

Plasticizers having excellent plasticizing capacity and compatibility to polylactic acids can be used in the present invention. There is no limitation to the plasticizers, and it is possible to use aliphatic polycarboxylate derivatives, aliphatic polyhydric alcohol ester derivatives, aliphatic oxylate derivatives, aliphatic polyether derivatives, aliphatic polyether polycarboxylate derivatives, etc. Such plasticizers may be used singly or in combination of two or more.

[0030]

Aliphatic polyether polycarboxylate derivatives are polyvalent ester compounds composed of the above-mentioned aliphatic polyether derivatives and aliphatic polycarboxylic acids represented by Chemical Formula (I), etc.



wherein R represents a  $C_{1-12}$  hydrocarbon radical, and X and Y represent the above-mentioned aliphatic polyether derivatives. X and Y may be the same or different from each other. Examples of aliphatic polyether polycarboxylates include dimethyldiglycol succinate, diethyldiglycol succinate, dipropyldiglycol succinate, dibutyldiglycol adipate, dimethyldiglycol adipate, diethyldiglycol adipate, dipropyldiglycol adipate, dibutyldiglycol adipate, etc.

[0049]

(Plasticizers) In the Examples and Comparative Examples, the compounds mentioned below were used as plasticizers.

- Acetyl tributyl citrate (product of Sanken Kako Co., Ltd.: product name of ATBC)

- Acetyl polyethyleneglycol monomethyl ether (MPEG) (product of Sanyo Chemical Industries, Ltd., product name: none, Polyethylene glycol skeleton molecular weight of 400)

- Dibutyldiglycol adipate (product of Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.: product name: BXA)



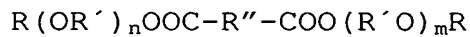
Concise Statement of Relevancy  
Of Non-English language publications

Document (1) discloses in Claim 1 the information as follows;

A flexible thermoplastic degradable polymer composition containing a plasticizer, the thermoplastic degradable polymer composition comprising, as a main component, a polylactic acid, a copolymer of lactic acid and hydroxycarboxylic acid, or a mixture of polylactic acid and hydroxycarboxylic acid.

Document (2) discloses in Claim 1 the information as follows;

A lactic acid-based polymer composition comprising an ether ester-based plasticizer represented by the following formula.



wherein R represents an alkyl group, R' represents an alkylene group, R'' represents a bivalent organic group, and m and n are each 1-500.

Document (3) discloses in Claim 1 the information as follows;

A lactic acid-based polymer composition comprising a polypropyleneglycol dibenzoate plasticizer.

Document (4) discloses in Claim 1 the information as follows;

A method for molding a resin composition comprising an aliphatic polyester resin and a plasticizer, the method comprising the step of softening and molding a resin composition comprising a crystalline aliphatic polyester resin and a plasticizer at a temperature not higher than the melting point of the aliphatic polyester resin (when the aliphatic polyester resin is a mixture, the melting point of the material having the highest melting point), and not lower than the glass transition point of the resin composition.

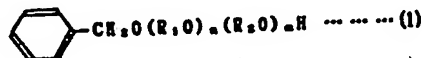
Document (5) discloses in Claim 1 the information as follows;

A biodegradable and anti-electrostatic aliphatic polyester resin composition obtained by mixing an aliphatic polyester resin with at least one metal salt composed of cations of an alkali metal or alkaline-earth metal and anions that can be dissociated into ions.

Document (6) discloses in Claim 2 the information as follows;

A liquid working fluid composition comprising:

i. 20-80% polyoxyalkyleneglycol monobenzyl ether based on the total weight, the polyoxyalkyleneglycol monobenzyl ether having an average number of alkylene oxides of 0.5 to 1.8, and being represented by the following Formula (1):



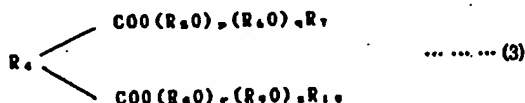
wherein  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are an ethylene group or a propylene group, and  $n$  and  $m$  are each an integer from 0 to 6;

ii. 10-50% polyoxyalkyleneglycol monoalkyl ether based on the total weight, the polyoxyalkyleneglycol monoalkyl ether being represented by the following Formula (2):



wherein  $\text{R}_1'$  and  $\text{R}_2'$  are each an ethylene group or a propylene group,  $\text{R}_3$  is a hydrogen atom or  $\text{C}_{1-4}$  alkyl group, and  $k$  and  $l$  are each an integer from 0 to 5; and

iii. 0-50% diacid ester based on the total weight, the diacid ester being represented by the following Formula (3):



wherein  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_8$  and  $\text{R}_9$  are each an ethylene group or propylene group;  $\text{R}_7$  and  $\text{R}_{10}$  are each a methyl group or ethyl group;  $\text{R}_4$  is a  $\text{C}_{1-4}$  alkylene group; and  $p$ ,  $q$  and  $r$  are each an integer from 0 to 4.

Document (7) discloses in Claim 1 the information as follows;

A highly crystalline polylactic resin composition comprising as essential components: (A) a crystalline polylactic acid-based resin, (B) a plasticizer, and (C) a crystalline nucleating agent, wherein the highly crystalline polylactic resin composition fulfils the following conditions:

- (1) glass transition point  $\leq 30^\circ\text{C}$ ,
- (2)  $\Delta\text{Hc} \geq 10$  (J/g), provided that  $\Delta\text{Hc}$  is defined as the enthalpy of crystallization, measured by a differential scanning calorimeter, per 1 g polylactic resin, when the molten polylactic resin is cooled at a rate of  $20^\circ\text{C} / \text{min}$  and,
- (3)  $\text{Tcc} \geq 80^\circ\text{C}$ , provided that  $\text{Tcc}$  is defined as the peak maximum temperature during crystallization measured by a differential scanning calorimeter, when molten polylactic resin is cooled at a rate of  $20^\circ\text{C} / \text{min}$ .